

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-034534

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

(51)Int.Cl.

C01G 49/00

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2002-132603

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 08.05.2002

(72)Inventor : KANZAKI MASAO
TAKEUCHI YOJI
UKIYOU YOSHIO

(30)Priority

Priority number : 2001145396 Priority date : 15.05.2001 Priority country : JP

(54) CARBON-CONTAINING LITHIUM IRON COMPLEX OXIDE FOR POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE FOR LITHIUM SECONDARY CELL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium iron complex oxide for positive electrode active substance, capable of constituting a lithium secondary cell which has a large active material discharging capacity and is good in so called, cycling property able to maintain the capacity in spite of repeated charging/discharging, and provide a method for producing the same.

SOLUTION: The lithium iron complex oxide for positive electrode active substance for lithium secondary cell is made to be a carbon-containing lithium iron complex oxide which is formed in a way that the fine particles of a carbon substance are complexed with the particles of a lithium iron complex oxide with an olivine structure having the basic composition of LiFePO_4 . The method for producing the same comprises a raw material mixing step in which a mixture is obtained through mixing a lithium compound, an iron compound, a phosphorus-containing ammonium salt, and the fine particles of a carbon substance, and a firing step in which the resulting mixture is fired at a temperature of 600° C to 750° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-34534

(P2003-34534A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003.2.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 1 G 49/00		C 0 1 G 49/00	A 4 G 0 0 2
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2002-132603 (P2002-132603)	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
(22) 出願日	平成14年5月8日 (2002.5.8)	(72) 発明者	神崎 昌郎 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2001-145396 (P2001-145396)	(72) 発明者	竹内 要二 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(32) 優先日	平成13年5月15日 (2001.5.15)	(74) 代理人	100081776 弁理士 大川 宏
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池正極活物質用炭素含有リチウム鉄複合酸化物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 活物質放電容量が大きく、かつ、充放電を繰り返してもその容量を維持できるといういわゆるサイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成することのできる正極活物質用リチウム鉄複合酸化物およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池正極活物質用リチウム鉄複合酸化物を、基本組成を LiFePO_4 とするオリビン構造リチウム鉄複合酸化物の粒子に炭素物質微粒子が複合化してなる炭素含有リチウム鉄複合酸化物とする。また、その製造方法を、リチウム化合物と、鉄化合物と、リン含有アンモニウム塩と、炭素物質微粒子とを混合して混合物を得る原料混合工程と、該混合物を 600°C 以上 750°C 以下の温度で焼成する焼成工程とを含んでなるものとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基本組成を LiFePO_4 とするオリビン構造リチウム鉄複合酸化物の粒子に炭素物質微粒子が複合化してなるリチウム二次電池正極活物質用炭素含有リチウム鉄複合酸化物。

【請求項2】 前記炭素物質微粒子の平均粒子径は5 nm以上100 nm以下である請求項1に記載のリチウム二次電池正極活物質用炭素含有リチウム鉄複合酸化物。

【請求項3】 粒子の平均粒子径は0.2 μm 以上5 μm 以下である請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池正極活物質用炭素含有リチウム鉄複合酸化物。

【請求項4】 前記炭素物質微粒子の炭素原子と、リチウム原子とのモル比は0.02～0.2である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のリチウム二次電池正極活物質用炭素含有リチウム鉄複合酸化物。

【請求項5】 前記リチウム鉄複合酸化物は、組成式 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M は Mn 、 Mg 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Ge から選ばれる少なくとも1種； $0.02 \leq x \leq 0.2$)で表されるものである請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のリチウム二次電池正極活物質用炭素含有リチウム鉄複合酸化物。

【請求項6】 基本組成を LiFePO_4 とするオリビン構造リチウム鉄複合酸化物の粒子に炭素物質微粒子が複合化してなるリチウム二次電池正極活物質用炭素含有リチウム鉄複合酸化物の製造方法であって、リチウム化合物と、鉄化合物と、リン含有アンモニウム塩と、炭素物質微粒子とを混合して混合物を得る原料混合工程と、該混合物を600℃以上750℃以下の温度で焼成する焼成工程と、を含んでなるリチウム二次電池正極活物質用炭素含有リチウム鉄複合酸化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムの吸蔵・脱離現象を利用したリチウム二次電池を構成することのできる正極活物質用炭素含有リチウム鉄複合酸化物に関する、またその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。

【0003】 現在、リチウム二次電池の正極活物質には、4V級の二次電池を構成できるものとして、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム遷移金

属複合酸化物が好んで用いられており、特に、 LiCoO_2 は、合成が容易でかつ取り扱いも比較的容易であることに加え、充放電サイクル特性において優れることから、 LiCoO_2 を正極活物質に使用する二次電池が主流となっている。

【0004】 ところが、コバルト等は資源量として少なく、 LiCoO_2 等を正極活物質に使用した二次電池では、電気自動車用電池をにらんだ将来の量産化、大型化に対応しにくく、また価格的にも極めて高価なものにならざるを得ない。そこでコバルト等に代えて、資源として豊富であり、かつ安価な鉄を構成元素として含む、リチウム鉄複合酸化物を正極活物質に採用する試みがされている。

【0005】 その試みの一つとして、例えば、特開平9-134725号公報に、オリビン構造を有する LiFePO_4 、 LiFeVO_4 等を正極活物質として用いたリチウム二次電池が示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者が追試したところ、上述の公報に記載されているようなオリビン構造リチウム鉄複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池では、十分な容量を得ることができなかった。すなわち、実用的な充放電密度で充放電した場合に、活物質放電容量としては90 mA h/g以上が必要であると考えるが、上記リチウム鉄複合酸化物を正極活物質として用いた場合には、その活物質放電容量を得ることは困難であった。さらに、上記 LiFePO_4 等を正極活物質として用いたリチウム二次電池は、充放電を繰り返すことにより活物質放電容量が低下する、いわゆるサイクル劣化も大きいことがわかった。

【0007】 本発明は、上記実状に鑑みてなされたものであり、活物質放電容量が大きく、かつ、充放電を繰り返してもその容量を維持できるといういわゆるサイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成することのできる正極活物質用リチウム鉄複合酸化物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明のリチウム二次電池正極活物質用炭素含有リチウム鉄複合酸化物は、基本組成を LiFePO_4 とするオリビン構造リチウム鉄複合酸化物の粒子に炭素物質微粒子が複合化してなることを特徴とする。

【0009】 本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物のベースとなるリチウム鉄複合酸化物は、結晶構造が斜方晶系のオリビン構造となるものであり、その空間群は Pmn21 で表される。オリビン構造とは酸素の六方最密充填を基本とし、その四面体サイトにリンが、八面体サイトにリチウムと鉄がともに位置する構造である。そして、そのリチウム鉄複合酸化物の粒子に炭素物質微粒子をとりこむことで、リチウム鉄複合酸化物と炭素物質微

粒子とが複合化する。複合化とは、リチウム鉄複合酸化物の粒子の中に炭素物質微粒子が分散している状態であり、ナノメートルオーダーの炭素物質微粒子がリチウム鉄複合酸化物の粒子に分散していることから、いわゆるリチウム鉄複合酸化物と炭素物質微粒子とのナノコンボジット化が実現される。このように、リチウム鉄複合酸化物の粒子に炭素物質微粒子が複合化しているため、より多くの導電パスが形成され、内部抵抗は小さくなる。

【0010】また、後に詳しく説明するが、炭素物質微粒子の複合化は、このリチウム鉄複合酸化物の合成の際に、原料混合物に炭素物質微粒子を添加して行う。炭素物質微粒子の添加により、リチウム鉄複合酸化物の合成の際の還元雰囲気保持が保持されることとなり、 Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化が抑制され、また、リチウム鉄複合酸化物の粒成長や焼結も抑制される。

【0011】例えば、基本組成を $LiFePO_4$ とするリチウム鉄複合酸化物を正極活物質として用いた場合には、充電の際に Fe^{2+} から Fe^{3+} への酸化が必須となる。したがって、リチウム鉄複合酸化物の合成の際に Fe^{2+} の酸化が抑制されることは、二次電池の容量の増加につながる。また、リチウム鉄複合酸化物の粒成長や焼結が抑制され、合成される炭素含有リチウム鉄複合酸化物粒子の粒子径は比較的小さいものとなる。その結果、リチウムイオンの拡散距離は短くなり、リチウムイオンの吸蔵・脱離の反応が活性化するため、二次電池の容量は大きくなる。

【0012】したがって、本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物は、活物質容量が大きく、かつ、充放電を繰り返してもその容量を維持できるといういわゆるサイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成することのできる正極活物質となる。

【0013】また、本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物は、その製造方法を特に限定するものではないが、本発明の製造方法によれば、より簡便に製造することができる。その本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物の製造方法は、リチウム化合物と、鉄化合物と、リン含有アンモニウム塩と、炭素物質微粒子とを混合して混合物を得る原料混合工程と、該混合物を $600^{\circ}C$ 以上 $750^{\circ}C$ 以下の温度で焼成する焼成工程とを含んでなることを特徴とする。

【0014】炭素物質微粒子を各原料と混合して焼成するため、炭素物質微粒子はリチウム鉄複合酸化物の内部まで取り込まれ、略均一に分散する。また、各原料を混合して焼成するという極めて簡便な工程で、炭素含有リチウム鉄複合酸化物を得ることができる。したがって、本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物の製造方法は、上記活物質容量が大きく、かつ、サイクル劣化の少ない炭素含有リチウム鉄複合酸化物を簡便に製造する方法となる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウム二次電池正極活物質用炭素含有リチウム鉄複合酸化物、およびその製造方法について、それらの実施形態を詳細に説明する。また、本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物の利用形態であるリチウム二次電池についても説明する。

【0016】〈炭素含有リチウム鉄複合酸化物〉本発明のリチウム二次電池正極活物質用炭素含有リチウム鉄複合酸化物は、基本組成を $LiFePO_4$ とするオリビン構造リチウム鉄複合酸化物の粒子に炭素物質微粒子が複合化してなるものである。

【0017】「基本組成を～とする」とは、その組成式で表される組成のものだけでなく、例えば、結晶構造における Fe のサイトの一部を Co 、 Ni 、 Mn 、 Mg 、 Cu 、 Zn 、 Ge 等の他の元素で置換した組成のものをも含むことを意味する。さらに、その化学量論組成のものだけでなく、一部の元素が欠損等した非化学量論組成のものをも含むことを意味する。

【0018】例えば、 Mn 、 Mg 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Ge は、 Fe と略同等のイオン半径を有し、かつ Fe とは異なる電位で酸化還元するものである。そのため、 Fe サイトの一部をこれらの元素の1種以上で置換することにより、リチウム鉄複合酸化物の結晶構造の安定化を図ることができる。したがって、リチウム鉄複合酸化物は、 Fe のサイトの一部を他の元素 M で置換した、組成式 $LiFe_{1-x}M_xPO_4$ (M は Mn 、 Mg 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Ge から選ばれる少なくとも1種)で表されるものとするのが望ましい。特に、資源的にも豊富で安価であるという理由から、置換元素 M は Mn とすることが望ましい。

【0019】 Fe サイトの一部を Mn 、 Mg 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Ge から選ばれる少なくとも1種以上の元素で置換する場合には、その置換割合、つまり上記組成式における x の値は、 $0.02 \leq x \leq 0.2$ とすることが望ましい。 x が 0.02 未満の場合は、置換効果が少なく十分に結晶構造の安定化を図ることができないからであり、また、 x が 0.2 を超える場合は、置換割合が多いため、初期放電容量が十分に得られないからである。また、より容量が大きく、サイクル特性の良好な電池を構成することを考慮した場合には、 $0.05 \leq x \leq 0.15$ の範囲とするのがさらに望ましい。

【0020】また、本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物のベースとなるリチウム鉄複合酸化物は、上述のように、その結晶構造が斜方晶系のオリビン構造となるものであり、その空間群は $Pmn2_1$ で表される。つまり、酸素の六方最密充填を基本とし、その四面体サイトにリンが、八面体サイトにリチウムと鉄がともに位置する構造を有するものである。

【0021】上記リチウム鉄複合酸化物に複合化する炭素物質微粒子は、その炭素物質の種類を特に制限するものではない。例えば、天然黒鉛、球状あるいは繊維状の

人造黒鉛等の黒鉛質材料や、コークス等の易黒鉛化性炭素、フェノール樹脂焼成体等の難黒鉛化性炭素等の炭素質材料を挙げることができる。これらの微粒子を単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。なかでも、リチウム鉄複合酸化物中における分散性や、導電性向上の効果を考慮する場合には、カーボンブラックを用いることが望ましい。この場合は、炭化水素系のガスを燃焼して微粒子化すればよい。

【0022】炭素質微粒子の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、リチウム鉄複合酸化物の粒子に複合化するという観点から、5nm以上100nm以下であることが望ましい。平均粒子径が5nm未満の場合には、上記範囲内のものと比較してリチウム鉄複合酸化物を合成する際の反応性が低下するからであり、また、100nmを超えると、上記範囲内のものと比較して分散性が低く、導電性向上の効果が小さいからである。

【0023】また、炭素質微粒子の炭素原子と、リチウム原子とのモル比、すなわち、炭素含有リチウム鉄複合酸化物に含まれる炭素原子と、炭素含有リチウム鉄複合酸化物に含まれるリチウム原子とのモル比は、0.02~0.2であることが望ましい。0.02未満の場合には、炭素原子の量が少ないため、上記範囲内のものと比較して、炭素質微粒子の複合化による上述した効果が小さいからであり、0.2を超えると、上記範囲内のものと比較して、リチウム鉄複合酸化物を合成する際の反応性が低下し、また、活物質放電容量が小さくなるからである。

【0024】本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物は、その粒子の平均粒子径が特に限定されるものではない。特に、リチウムイオンの吸蔵・脱離の反応をスムーズに行わせ、実用的な充放電密度で充放電した場合に、十分な活物質放電容量を得るということを考慮した場合には、5μm以下とすることが望ましい。また、電極の作製を容易にするという観点から、0.2μm以上とすることが望ましい。

【0025】なお、炭素含有リチウム鉄複合酸化物の粒子の平均粒子径は、それぞれの粒子の粒子径の平均値であり、それぞれの粒子径は、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）を利用して測定することができる。具体的には、走査型電子顕微鏡（SEM）を利用して炭素含有リチウム鉄複合酸化物粒子の最長径と最短径を測定し、それら2つの値の平均値をその1つの粒子の粒子径として採用すればよい。

【0026】〈炭素含有リチウム鉄複合酸化物の製造方法〉本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物は、その製造方法を特に限定するものではないが、本発明の製造方法によれば、より簡便に製造することができる。その本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物の製造方法は、原料を混合して混合物を得る原料混合工程と、該混合物を所定の温度で焼成する焼成工程とからなる方法である。

【0027】（1）原料混合工程

本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物の製造方法における原料混合工程は、リチウム化合物と、鉄化合物と、リン含有アンモニウム塩と、炭素質微粒子とを混合して混合物を得る工程である。

【0028】リチウム源となるリチウム化合物としては、 Li_2CO_3 、 $\text{Li}(\text{OH})$ 、 $\text{Li}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_3 等を用いることができる。特に、吸湿性が低いという理由から Li_2CO_3 を用いることが望ましい。

【0029】鉄源となる鉄化合物としては、鉄の価数が2価である化合物として、 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_2 等を用いることができる。特に、焼成時に発生するガスの腐食性が低いという理由から $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いることが望ましい。

【0030】リン源となるリン含有アンモニウム塩としては、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 等を用いることができる。特に、比較的吸湿性が低く、腐食性ガスの発生量が少ないという理由から $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を用いることが望ましい。

【0031】なお、アンモニアを発生しないという理由から、アンモニア塩を含まない化合物を用いて、リチウム源およびリン源とすることもできる。その場合には、リチウム化合物およびリン含有アンモニウム塩の代わりに、 $\text{Li}:\text{P}$ が1:1で含まれるような、 LiH_2PO_4 等の化合物を用いればよい。

【0032】炭素質微粒子としては、上述した炭素質の微粒子を用いればよく、特に、リチウム鉄複合酸化物中における分散性や、導電性向上の効果を考慮する場合には、カーボンブラックを用いることが望ましい。なお、 Fe のサイトの一部を Co 、 Ni 、 Mn 、 Mg 、 Cu 、 Zn 、 Ge 等の他の元素で置換する場合には、置換元素を含む化合物を上記化合物と同様に混合すればよい。置換元素を含む化合物として、例えば、 MnCO_3 、 MgO 、 NiO 、 CoO 、 CuO 、 ZnO 、 GeO_2 等を用いることができる。

【0033】上記の原料は、いずれも粉末状のものを用いればよく、それらの混合は、通常の粉体の混合に用いられている方法で行えばよい。具体的には、例えば、ボールミル、ミキサー、乳鉢等を用いて混合すればよい。なお、それぞれの原料の混合割合は、製造しようとする炭素含有リチウム鉄複合酸化物の組成に応じた割合とすればよい。

【0034】（2）焼成工程

焼成工程は、原料混合工程で得られた混合物を600℃以上750℃以下の温度で焼成する工程である。焼成は、鉄が3価に酸化されるのを防ぐため、不活性雰囲気下、または還元雰囲気下、具体的には、例えば、アルゴン気流中あるいは窒素気流中にて行えばよい。

【0035】焼成温度は、600℃以上750℃以下と

する。焼成温度が600℃未満であると、反応が十分に進行せず、目的とする斜方晶のもの以外の副相が生成し、リチウム鉄複合酸化物の結晶性が悪くなるからである。反対に、750℃を超えると、リチウム鉄複合酸化物の粒子が成長し、その粒子径が大きくなるからである。特に、入出力特性の向上、高容量の確保という点を考慮すれば、620℃以上700℃以下とすることが望ましい。なお、焼成時間は焼成が完了するのに十分な時間であればよく、通常、6時間程度行えばよい。

【0036】〈リチウム二次電池〉本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物の利用形態であるリチウム二次電池の実施形態について説明する。一般にリチウム二次電池は、リチウムイオンを吸蔵・放出する正極および負極と、この正極と負極との間に挟装されるセパレータと、正極と負極の間をリチウムイオンを移動させる非水電解液とから構成される。本実施形態の二次電池もこの構成に従えばよい。以下の説明は、これらの構成要素のそれぞれについて行うこととする。

【0037】正極は、リチウムイオンを吸蔵・脱離できる正極活物質に導電材および結着剤を混合し、必要に応じて適当な溶媒を加えて、ペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後プレスによって活物質密度を高めることによって形成する。

【0038】本実施形態では、正極活物質として上記炭素含有リチウム鉄複合酸化物を用いる。なお、本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物は、その組成、粒子径、炭素物質微粒子の種類等により種々の炭素含有リチウム鉄複合酸化物が存在する。したがって、それらの1種を正極活物質として用いるものであってもよく、また、2種以上を混合して用いるものであってもよい。さらに、本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物と既に公知の正極活物質材料とを混合して正極活物質とする構成を採用することもできる。

【0039】正極に用いる導電材は、正極活物質層の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉状体の1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。結着剤は、活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0040】正極に対向させる負極は、金属リチウム、リチウム合金等を、シート状にして、あるいはシート状にしたものをニッケル、ステンレス等の集電体網に圧着して形成することができる。しかし、デンドライトの析出等を考慮し、安全性に優れたリチウム二次電池とする

ために、リチウムを吸蔵・脱離できる炭素物質を活物質とする負極を用いることが望ましい。使用できる炭素物質としては、天然あるいは人造の黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の粉状体が挙げられる。この場合は、負極活物質に結着剤を混合し、適当な溶媒を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布乾燥して形成する。なお、炭素物質を負極活物質とした場合、正極同様、負極結着剤としてはポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0041】正極と負極の間に挟装されるセパレータは、正極と負極とを隔離しつつ電解液を保持してイオンを通過させるものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。

【0042】非水電解液は、有機溶媒に電解質を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン等の1種またはこれらの2種以上の混合液を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、溶解させることによりリチウムイオンを生じる LiI 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 等を用いることができる。

【0043】なお、上記セパレータおよび非水電解液という構成に代えて、ポリエチレンオキサイド等の高分子量ポリマーと $LiClO_4$ や $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等のリチウム塩を使用した高分子固体電解質を用いることもでき、また、上記非水電解液をポリアクリロニトリル等の固体高分子マトリクスにトラップさせたゲル電解質を用いることもできる。

【0044】以上のものから構成されるリチウム二次電池であるが、その形状はコイン型、積層型、円筒型等の種々のものとすることができる。いずれの形状を採用する場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極および負極から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間をそれぞれ導通させるようにして、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉して電池を完成させることができる。

【0045】〈他の実施形態の許容〉以上、本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物およびその製造方法の実施形態について説明したが、上述した実施形態は一実施形態にすぎず、本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物およびその製造方法は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

【0046】

【実施例】上記実施形態に基づいて、炭素原子の含有割

合が異なる種々の炭素含有リチウム鉄複合酸化物を製造した。そして、製造した種々の炭素含有リチウム鉄複合酸化物を正極活物質としてリチウム二次電池を作製し、それらの活物質充放電容量を測定することにより、電池特性を評価した。ここで、活物質充放電容量とは、炭素物質微粒子を除いた正極活物質の単位重量あたりの充放電容量を意味する。以下、詳しく説明する。

【0047】〈炭素含有リチウム鉄複合酸化物の製造〉炭素原子の含有割合が異なる炭素含有リチウム鉄複合酸化物 ($\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$; C_y ; $x=0.15, y=0.02, 0.05, 0.1$) を種々製造した。リチウム源およびリン源として LiH_2PO_4 を、鉄源として $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を、置換元素源として MnCO_3 を、炭素物質微粒子としてカーボンブラックをそれぞれ用いた。なお、カーボンブラックは平均粒子径が 24nm のものを用いた。まず、 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と MnCO_3 とを、それぞれ $\text{Fe}:\text{Mn}$ がモル比で、 $0.85:0.15$ の割合となるように混合した。この $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と MnCO_3 との混合物に、 LiH_2PO_4 と、カーボンブラックとを、 $\text{Li}:(\text{Fe}+\text{Mn}):C$ がモル比で $1:1:0.02, 0.05, 0.1$ となるようにそれぞれ混合した。なお、混合には自動乳鉢を用いた。これらの各混合物を、アルゴン気流中、 650°C で6時間焼成した。そして、得られた各炭素含有リチウム鉄複合酸化物を解砕して、正極活物質となる粉末状の炭素含有リチウム鉄複合酸化物とした。炭素含有リチウム鉄複合酸化物の平均粒子径は、 $1\mu\text{m}$ であった。

【0048】〈リチウム二次電池の作製〉上記各炭素含有リチウム鉄複合酸化物を正極活物質に用いて、リチウム二次電池を作製した。正極は、まず、正極活物質となるそれぞれの炭素含有リチウム鉄複合酸化物7重量部に、導電材としてのカーボンブラックを15重量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを8重量部混合し、溶剤として適量のN-メチル-2-ピロリドンを追加して、ペースト状の正極合材を調製した。次いで、このペースト状の正極合材を厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔集電体の両面に塗布し、乾燥させ、その後ロールプレスにて圧縮し、シート状の正極を作製した。このシート状の正極を $54\text{mm} \times 450\text{mm}$ の大きさに裁断して用いた。

【0049】対向させる負極は、黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ (黒鉛化MCMB) を活物質として用いた。まず、活物質となる黒鉛化MCMBの92重量部に、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを8重量部混合し、溶剤として適量のN-メチル-2-ピロリドンを追加し、ペースト状の負極合材を調製し、次いで、このペースト状の負極合材を厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔集電体の両面に塗布し、乾燥させ、その後ロールプレスにて圧縮し、シート状の負極を作製した。このシート状の負極を

$56\text{mm} \times 500\text{mm}$ の大きさに裁断して用いた。

【0050】上記それぞれ正極および負極を、それらの間に厚さ $25\mu\text{m}$ 、幅 58mm のポリエチレン製セパレータを挟んで捲回し、ロール状の電極体を形成した。そして、その電極体を18650型円筒形電池ケース (外径 18mm ϕ 、長さ 65mm) に挿設し、非水電解液を注入し、その電池ケースを密閉して円筒型リチウム二次電池を作製した。なお、非水電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比で $3:7$ に混合した混合溶媒に、 LiPF_6 を 1M の濃度で溶解したものをを用いた。

【0051】〈電池特性の評価〉

(1) 充放電容量の測定および充放電効率の算出

作製した各リチウム二次電池における活物質充放電容量を測定した。 20°C の温度条件下で、電流密度 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で充電上限電圧 4.0V まで充電を行って、各二次電池の充電容量を測定した。その充電容量の値から、炭素物質微粒子を除いた正極活物質 1g あたりの充電容量、すなわち活物質充電容量を求めた。次いで、電流密度 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で放電下限電圧 2.6V まで放電を行って、各二次電池の放電容量を測定した。その放電容量の値から、活物質放電容量を求めた。そして、各二次電池における活物質充電容量および活物質放電容量の値から、式 [充放電効率 (%) = 活物質放電容量 / 活物質充電容量 $\times 100$] により充放電効率 (%) を算出した。各二次電池の活物質充電容量および充放電効率の値を図1に示す。なお、図1には、炭素微粒子を複合化せず、かつMnによる置換割合を 0.1 として上記同様に製造したリチウム鉄複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池の値も併せて示す。

【0052】図1からわかるように、炭素物質微粒子の複合化割合、つまり炭素の含有割合が大きくなるにつれて、活物質充電容量は増加した。また、充放電効率も炭素の含有割合が大きくなるにつれて増加した。これは、リチウム鉄複合酸化物の合成の際に炭素物質微粒子が混合されたことにより、 Fe^{3+} の酸化が抑制されたため、 Fe^{3+} への酸化が必須となる充電時の容量が増加したものと考えられる。また、リチウム鉄複合酸化物の粒成長や焼結も抑制され、かつ、炭素物質微粒子の存在により多くの導電パスが形成されたため、リチウムイオンの吸蔵・脱離の反応が活性化し、二次電池の放電容量も大きくなり、充放電効率が向上したと考えられる。なお、MnによるFeサイトの置換割合が大きい方が、若干ではあるが、充電容量、充放電効率ともに増加した。これは、Feで置換することにより、結晶構造の安定化を図ることができたためと考えられる。以上より、本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池は、活物質容量が大きいことが確認できた。

【0053】(2) 充放電サイクル試験およびサイクル特性の評価

次に、作製した二次電池のうち、炭素物質微粒子の複合化割合が0.02である本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物を使用した二次電池、炭素物質微粒子を複合化しないリチウム鉄複合酸化物を使用した二次電池に対し、充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験は、電池の実使用温度範囲の上限と目される60℃の温度条件下で、電流密度1.0mA/cm²の定電流で充電上限電圧4.0Vまで充電を行い、次いで電流密度1.0mA/cm²の定電流で放電下限電圧2.6Vまで放電を行う充放電を1サイクルとし、このサイクルを合計500サイクル行うものとした。そして、各サイクルごとに、それぞれのリチウム二次電池について放電容量を測定し、活物質放電容量を求めた。図2に充放電サイクル試験における各二次電池の活物質放電容量の変化を示す。なお、上記同様、Mnによる置換割合が0.1であるリチウム鉄複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池の活物質放電容量の変化も併せて示す。

【0054】図2から、サイクルを経るにつれ、各二次電池の活物質放電容量は低下する。しかし、本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物を使用した二次電池は、炭素を複合化していないリチウム鉄複合酸化物を使用した二次電池と比較して、初期の活物質放電容量の値が大きだけでなく、活物質放電容量の低下も小さいものとなった。すなわち、本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物を使用した二次電池の初期活物質放電容量は88mAh/g、500サイクル後の容量維持率は約84%と高い値であったのに対し、炭素物質微粒子を複合化しない*

*リチウム鉄複合酸化物を使用した二次電池の初期活物質放電容量は80mAh/g、容量維持率は、約77%であった。また、MnによるFeサイトの置換割合が大きい方が、初期の活物質放電容量の値は大きく、活物質放電容量の低下は小さかった。これは、上記同様、Feで置換することにより、結晶構造の安定化を図ることができたためと考えられる。

【0055】したがって、本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池は、活物質放電容量が大きく、かつ、高温下でサイクルを繰り返しても容量の低下が少ないサイクル特性に優れたリチウム二次電池となることが確認できた。

【0056】

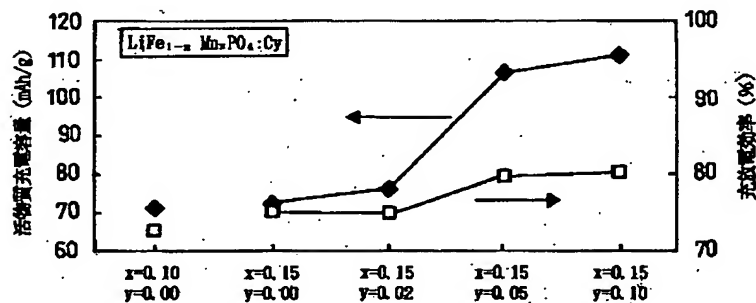
【発明の効果】本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物は、オリビン構造のリチウム鉄複合酸化物の粒子に炭素物質微粒子が複合化してなるものである。本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物を正極活物質に用いてリチウム二次電池を構成すれば、活物質容量が大きく、かつ、サイクルを繰り返しても容量の低下が少ないサイクル特性に優れたリチウム二次電池を得ることができる。また、本発明の炭素含有リチウム鉄複合酸化物の製造方法によれば、上記活物質容量が大きく、かつ、サイクル劣化の少ない炭素含有リチウム鉄複合酸化物を簡便に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

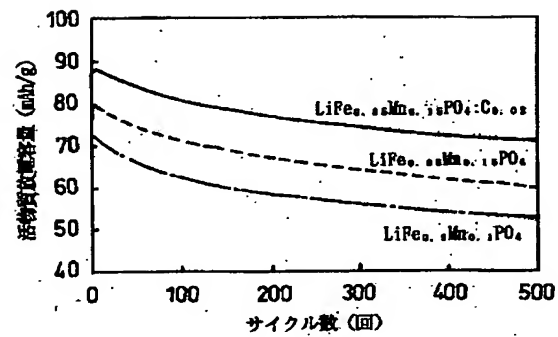
【図1】 炭素含有割合の異なるリチウム鉄複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池の活物質充電容量および充放電効率の値を示す。

【図2】 充放電サイクル試験における各二次電池の活物質放電容量の変化を示す。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 右京 良雄
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4G002 AA06 AA12 AB01 AD04 AE05
5H050 AA07 AA08 BA17 CA07 CB08
DA02 DA10 EA08 FA14 FA17
GA02 GA10 HA02 HA05 HA14